ist die ganze Säuremenge eingeströmt, bevor eine Aufschwemmung oder Lösung des Niederschlages stattfindet. Nachdem man durch Umschwenken der Pipette den Niederschlag in Lösung gebracht hat, wird die Flüssigkeit in üblicher Weise in einen Kolben abgelassen und das abgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert. Bei der Berechnung ist der Inhalt des Röhrchen C vom Inhalt der Pipette in Abzug zu bringen und eine Korrektur von 2 ccm für das Volum der zugesetzten Reagenzien in Rechnung zu ziehen.

Leiden.

Zur Bestimmung von Perjodat neben Jodat und Jodid.

Von

Erich Müller und Gustav Wegelin.

Nach der Methode Müller und Friedberger¹⁾ kann man Perjodat neben Jodat in der Weise bestimmen, dass man sie in bikarbonathaltiger Lösung mit Jodkalium zusammenbringt.

Hier ist die Wasserstoffionenkonzentration gerade eine derartige, dass die Reaktion

weder in der einen noch in der anderen Richtung verläuft, so dass von dem Perjodat nur das vierte Sauerstoffatom nach

zur Wirkung auf das Jodion gelangt und mit arseniger Säure titriert werden kann.

Die Anwendung dieser Methode macht einige Schwierigkeiten, wenn eine stärkere ätzalkalische Perjodatlösung vorliegt, welche Jodion enthält; denn wenn man diese mit einem Überschuss von Bikarbonat versetzt, so kommt man zu einer karbonat-bikarbonatalkalischen Lösung mit so geringer H-ionenkonzentration, dass die Reaktion 2 zu langsam vor sich geht. Eine Überführung des Karbonats in Bikarbonat durch Kohlensäure würde ebenfalls zu langwierig sein, und das Ätzkali zunächst mit Schwefelsäure zu neutralisieren, geht deshalb nicht an, weil an den Stellen, wo die Säure einfließt, eine zu hohe Wasserstoffionenkonzentration auftritt, die, da ja Jodion gegenwärtig ist — bewirkt,

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 1902, S. 2655; Treadwell, Anal. Chem. II, 5. Aufl., S. 551.

dass auch die Reaktion 1 in Erscheinung tritt. Es würde dann mehr Sauerstoff bei der Titration des ausgeschiedenen Jodes gefunden als $\frac{1}{4}$ des Gesamtperjodatsauerstoffs.

Müller und Jacob¹⁾ halfen sich daher in der Weise, dass sie zu der ätzalkalischen Lösung einen Überschuss einer $\frac{n}{10}$ -Arsenigsäure-Lösung gaben, auf 50° erwärmten und nach Abkühlen und Versetzen mit Bikarbonat mit $\frac{n}{10}$ -Jodlösung zurücktitrierten, ein Verfahren, welches ziemlich umständlich ist.

Nun lässt sich aber eine wässrige Lösung von einer Wasserstoffionenkonzentration, bei der die Reaktion 1 weder nach der einen noch nach der anderen Richtung stattfindet, auch noch in anderer Weise als durch Bikarbonat herstellen. Müller und Friedberger benutzten zum Beispiel Essigsäure, deren H^+ -Ionenkonzentration durch Natriumazetat herabgedrückt wird. Indessen ist es hier nicht leicht, gerade das richtige Verhältnis zwischen Säure und Salz zu treffen, da die Essigsäure weit stärker ist als die Kohlensäure. Bei der Neutralisation einer ätzalkalischen Jodatlösung die Jodid enthält, besteht auch hier wie bei der Schwefelsäure die Gefahr, dass lokal eine zu hohe H^+ -Ionenkonzentration auftritt, welche die Reaktion 1 in Erscheinung treten lässt.

In einer kürzlich der Redaktion dieser Zeitschrift eingesandten Mitteilung²⁾ haben wir nun gezeigt, dass eine Boraxlösung, welche freie Borsäure enthält, sich bezüglich Reaktion 1 wie eine Bikarbonatlösung verhält, das heisst Jodat reagiert in ihr nicht mit Jodid zu freiem Jod, und freies Jod bleibt in ihr unverändert, reagiert nicht unter Jodatbildung. Deshalb lag die Vermutung nahe, dass sich auch in einer solchen Lösung Perjodat neben Jodat in der gleichen Weise bestimmen lasse wie in einer Bikarbonatlösung. Wie die in folgendem mitgeteilten Resultate zeigen, tritt in der Tat hier genau ein Viertel des Perjodatsauerstoffs mit Jodion in Reaktion.

40 ccm einer neutralen Perjodatlösung brauchten nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und Versetzen mit 2 g Kaliumjodid bei 2 Versuchen 82,70 ccm $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat, um das ausgeschiedene Jod zum Verschwinden zu bringen. (Gesamtperjodatsauerstoff.)

¹⁾ Zeitschrift f. anorgan. Chemie **82**, 308 (1913).

²⁾ Dieselbe kann aus redaktionellen Gründen erst nach der hier vorliegenden in Jahrgang 53, Heft 1 erscheinen.

Sie gebrauchten

1. beim Versetzen mit Bikarbonat + 2 g KJ

$\frac{n}{10}$ -As ₂ O ₃ ccm	sollten gebrauchen $\frac{1}{4}$ von 82,70 ccm $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat =
I. 20,70	20,68
II. 20,71	20,68

2. beim Versetzen mit Borax und Borsäure + 2 g KJ

$\frac{n}{10}$ -As ₂ O ₃ ccm	sollten gebrauchen $\frac{1}{4}$ von 82,70 ccm $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat =
I. 20,69	20,68
II. 20,68	20,68

Die Borsäure hat eine so geringe H⁺-Ionenkonzentration, dass sie beim Zusatz zu einer neutralen Jodid-Jodatlösung keine oder nur eine kaum sichtbare Jodabscheidung hervorruft. Sie besitzt aber vor der Kohlensäure den Vorzug, dass man mit ihr eine Lösung von Ätzalkali schneller neutralisieren kann. Deshalb musste sie sich auch eignen zur Bestimmung des Perjodates neben Jodat in einer ätzalkalischen jodidhaltigen Lösung, denn hier besteht nicht die Gefahr, dass bei der Neutralisation mit ihr lokal die Reaktion 1 hervorgerufen wird. Diese Erwartung hat sich denn auch durchaus bestätigt.

20 ccm der oben benutzten Perjodatlösung wurden mit 20 ccm 2 n-Kalilauge und 10 ccm $\frac{n}{10}$ -Kaliumjodid-Lösung versetzt, dazu ein Überschuss an Borsäure gegeben. (Die Lösung enthält sicher genug Borsäure, wenn ein Tropfen auf Phenolphthaleinpapier keine Rotfärbung hervorruft.) Nach Zusatz von 2 g Kaliumjodid wird das ausgeschiedene Jod mit $\frac{n}{10}$ arseniger Säure titriert.

Es wurden gebraucht:

$\frac{n}{10}$ -As ₂ O ₃ ccm	sollten gebraucht werden $\frac{1}{4}$ von 82,70 ccm Thiosulfat
1. 20,68	20,68
2. 20,67	20,68

Der Ersatz des Bikarbonates durch Borax-Borsäure bei der Bestimmung des Perjodates neben Jodat, bringt nun nicht nur den Vorteil

mit sich, dass man dieselbe, wie gezeigt, schnell und einfach auch in ätzalkalischen jodidhaltigen Lösungen ausführen kann, sondern einen weiteren, der in Folgendem besteht:

Will man Jodat neben Perjodat in einer Lösung bestimmen, so verfährt man nach Müller und Friedberger so, dass man eine Probe schwefelsauer macht, Jodkalium zusetzt und mit Thiosulfat das ausgeschiedene Jod titriert. Es entspricht dieses dem Gesamtjodat- und -perjodatsauerstoff.

Eine zweite Probe versetzt man mit Bikarbonat und Kaliumjodid und titriert mit arseniger Säure das ausgeschiedene Jod, welches $\frac{1}{4}$ des Perjodatsauerstoffs entspricht. Da man in bikarbonatalkalischer Lösung das Jod mit arseniger Säure, in schwefelsaurer Lösung mit Thiosulfat titrieren muss, so braucht man 2 verschiedene Maßflüssigkeiten, die man gegeneinander einstellen muss.

Nach der neuen Boratmethode kann man aber mit arseniger Säure allein auskommen.

Man versetzt eine Probe der zu untersuchenden Jodat-Perjodat-Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumjodid; nach gutem Umschütteln gibt man einen Überschuss von Boraxlösung zu so lange, bis Congopapier nicht mehr blau gefärbt wird. Die Titration mit $\frac{n}{10}$ -arseniger Säure ergibt Gesamtjodat- und -perjodatsauerstoff.

Eine zweite Probe versetzt man mit Borax und Borsäure, dann mit Kaliumjodid und titriert wieder mit arseniger Säure. Hierbei findet man $\frac{1}{4}$ des Perjodatsauerstoffs.

Ja man kann sogar in einer Probe Jodat und Perjodat bestimmen.

Man versetzt die Probe zunächst mit 20 *ccm* einer gesättigten Boraxlösung in der etwa $\frac{1}{2}$ g Borsäure gelöst ist, gibt etwa 2 g Kaliumjodid zu und titriert mit $\frac{n}{10}$ -arseniger Säure. Der Verbrauch entspricht $\frac{1}{4}$ des Perjodatsauerstoffs. Dann setzt man so lange verdünnte Schwefelsäure zu, bis die Lösung nach dem Durchmischen Congopapier blau färbt. Dabei reagiert der gesamte noch vorhandene Jodatsauerstoff mit dem Jodion. Damit man nun mit arseniger Säure titrieren kann, stumpft man die Schwefelsäure mit einer gesättigten Boraxlösung ab. Man gibt davon soviel zu, dass nach dem Umschütteln der Lösung Congopapier nicht mehr blau wird, und titriert das Jod mit $\frac{n}{10}$ -arseniger Säure.

Wurden bei der ersten Titration *a ccm* $\frac{n}{10}$ -arsenige Säure, bei der zweiten *b ccm* verbraucht, so entsprechen 4 *a ccm* dem Perjodat, $a + b - 4a = b - 3a$ dem Jodatsauerstoff.

Dass in dieser Weise genaue Resultate erhalten werden, zeigt folgendes Beispiel:

20 ccm Perjodatlösung brauchten mit Borax-Bor-	
säurelösung und Kaliumjodid	10,73 ccm ⁿ / ₁₀ As ₂ O ₃
20 ccm Perjodatlösung brauchten in Schwefel-	
säure und Jodid enthaltender Lösung . .	42,92 ccm ⁿ / ₁₀ Na ₂ S ₂ O ₃
10 ccm Jodatlösung brauchten	10,00 « « « « «
	Sa. 52,92 ccm ⁿ / ₁₀ Na ₂ S ₂ O ₃

Das Gemisch von 20 ccm Perjodat und 10 ccm		
Jodatlösung braucht mit Schwefelsäure und		
Kaliumjodid	52,92 « « « « «	
Das Gemisch von 20 ccm Perjodat und 10 ccm Jodatlösung braucht, mit		
Borax-Borsäure und Kaliumjodid	I	II
	10,73	10,73 ccm ⁿ / ₁₀ As ₂ O ₃
danach mit Schwefelsäure angesäuert		
und mit Borax abgestumpft . .	42,23	42,21 «
	Sa. 52,96	52,94 «

Bürette mit selbsttätiger Nullpunkt-Einstellung.

Von

Dr. P. Haertl,

Vorstand des Staatlichen Chemisch-Balneologischen Laboratoriums des
Königl. Bayerischen Mineralbades Kissingen, Bad Kissingen.

Die von mir konstruierte Bürette »Karat« gestattet automatische Füllung und Nullpunkt-Einstellung und kann auf jeder beliebigen Vorratsflasche angebracht werden. Wie aus der Zeichnung (Figur 37 auf S. 760) hervorgeht, ist die Bürette vom Auslaufknie bis zum fixierten Nullpunkt durch eine eingeschmolzene Glaszwischenwand in zwei verschieden grosse Glaskammern geteilt; die grössere Kammer führt zum Auslaufhahn, die kleinere dient der Flüssigkeitszuleitung und steht mit dem in die Vorratsflasche eingesetzten Steigrohr in direkter Verbindung. Der höchste Punkt der Zwischenwand stellt die Meniskus-Ablesestelle für den Nullpunkt dar.

Die Graduierung ist in der üblichen Weise auf der Bürette angebracht, wobei die eingeschmolzene flache Wand an Stelle der runden Bürettenwandung die Rückwand bildet. Die Ablesung wird hierdurch wesentlich erleichtert. Reflexerscheinungen, wie sie bei runden Röhren vorkommen, werden vermieden.